

14. 5. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-136665

[ST. 10/C]:

[JP2003-136665]

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

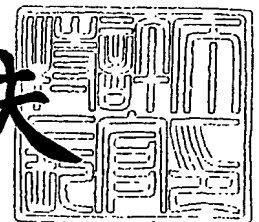
旭化成ケミカルズ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)


2004年 5月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3038220



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030627

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J175/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成株式会社内

【氏名】 笹川 雅弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞 7 8 6 - 5 0 韓国履物・皮革研究所内

【氏名】 李 載年

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞 7 8 6 - 5 0 韓国履物・皮革研究所内

【氏名】 金 大植

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体である成分(1) 100重量部

ポリオールである成分(2) 10～60重量部

ジイソシアネートである成分(3) 3～30重量部

低分子ジオールである成分(4) 0.4～3.0重量部

からなる接着性組成物。

【請求項2】 共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体である成分(1) 100重量部

ポリオールである成分(2) 10～60重量部

の混合物に、

ジイソシアネートである成分(3) 3～30重量部

を反応させた後、

低分子ジオールである成分(4) 0.4～3.0重量部

反応させてなる接着性組成物。

【請求項3】 成分(1)を構成する共役ジエン系重合体が、下記a、bから選ばれる少なくとも1種の重合体である請求項1又は2に記載の接着性組成物。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体

【請求項4】 イソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体が、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合していることを特徴とする変性重合体又は変性水添重合体である請求項1～3のいずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 5】 架橋剤である成分 (5) 0.1～10 重量部をさらに添加してなる請求項 1～4 のいずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 6】 成分 (2) のポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールから選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物である請求項 1～5 のいずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 7】 成分 (3) のジイソシアネートが、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4-ジシクロヘキシルジイソシアネートから選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物である請求項 1～6 のいずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 8】 成分 (4) の低分子ジオールが、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオールから選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物である請求項 1～7 のいずれかに記載の接着性組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の接着性組成物からなる人工皮革用接着性組成物。

【請求項 10】 共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも 1 個結合した変性重合体又は変性水添重合体である成分 (1) 100 重量部

ポリオールである成分 (2) 10～60 重量部

の混合物に、

ジイソシアネートである成分 (3) 3～30 重量部

を反応させた後、

低分子ジオールである成分 (4) 0.4～3.0 重量部

反応させることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の接着性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着性に優れた接着性組成物に関し、更に詳しくは、特定の官能基を含有する変性重合体又は変性水添重合体とポリオールとの混合物にジイソシアネートを反応させた後、更に低分子ジオールを反応させて得た接着性組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近、熱可塑性樹脂等を用いた人工皮革材料の開発が行われている。人工皮革材料は、主に樹脂製のフィルムと布を貼り合わせて使用される。そこで、樹脂製のフィルムと布材を貼り合わせることでできる接着剤が必要とされる。ところが、両素材を十分に接着できる接着剤は見つからないのが現状である。

例えば、接着剤の一例として、熱可塑性ゴムとウレタンプレポリマーからなる反応型ホットメルト接着剤組成物が開示されている。（例えば、特許文献1参照）

しかしながら、上記被着体に対し十分な接着性が得られず、さらに優れた接着性を有する接着剤の出現が熱望されていた。

【0003】

【特許文献1】

特開昭63-120785号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、各種被着体に対し従来公知の接着剤よりも改良された接着性を有する接着剤、特にビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い共重合体に対して接着性が優れた接着性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、各種被着体、特にビニル芳香族炭化水素含有量が比較的高い重合体に対して接着性が優れた接着性組成物を提供することについて鋭意検討した結果、特定の官能基を有する変性重合体又は変性水添重合体と、ポリオール成分、ジイソシアネート成分及び低分子ジオールを反応させて得られた組成物が優れ

た接着性を発現することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は下記の通りである。

共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体である成分(1) 100重量部

ポリオールである成分(2) 10～60重量部

ジイソシアネートである成分(3) 3～30重量部

低分子ジオールである成分(4) 0.4～3.0重量部

からなる接着性組成物。

【0006】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で使用する成分(1)の共役ジエン系重合体は、下記a、bから選ばれる少なくとも1種の重合体に、イソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体(以後、これらを変性重合体等と呼ぶ)である。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体

本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体等のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5～95重量%、好ましくは10～90重量%、更に好ましくは15～85重量%である。柔軟性の良好な接着性組成物を得る際、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、95重量%以下、好ましくは60重量%を超え、90重量%以下の場合には、変性重合体等の中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合(以後、重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の割合をビニル芳香族炭化水素のブロック率という)が60重量%未満、好ましくは50重量%未満、更に好ましくは40重量%以下であることが好ましい。ビニル芳香族炭化水素含有量が5～50重量%、好ましくは10～45重量%の場合には、ビニル芳香族炭化水素のブロック率の制約はないが、90重量%未満、好ましくは80重量%未満、更に好ましくは60

重量%未満であることが好ましい。なお本発明において、ビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%未満の場合は実質的に共役ジエン重合体とみなす。なお本発明において、水添物中のビニル芳香族化合物の含有量は、変性前の重合体、或いは水素添加前の重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0007】

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量（但し、平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量（重量%）

$$= (\text{水素添加前の重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量} / \text{水素添加前の重合体の重量}) \times 100$$

【0008】

本発明においては、成分（1）として、有機リチウム化合物を重合触媒として公知の方法で得られる重合体のリビング末端に後述する変性剤を付加反応することにより得られる変性重合体又はその水添物を使用することができる。かかる方法で得られる水添反応前の変性重合体は、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。

(B) $n-X$

(A-B) $n-X$ 、 A-(B-A) $n-X$ 、

B-(A-B) $n-X$ 、 X-(A-B) n 、

X-(A-B) $n-X$ 、 X-A-(B-A) $n-X$ 、

X-B-(A-B) $n-X$ 、 [(B-A) n] $m-X$ 、

[(A-B) n] $m-X$ 、 [(B-A) $n-B$] $m-X$ 、

[(A-B) $n-A$] $m-X$

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素重合体セグメントであり、Bは共役

ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体、或いは共役ジエン重合体セグメント又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体セグメントである。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該共重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。 n は1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。 m は2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。 X は、後述する官能基を有する原子団が結合している変性剤の残基を示す。 X を後述するメタレーション反応で付加させる場合は、 A 及び／又は B の側鎖に結合している。また、 X に複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。) 本発明で使用する重合体は、上記一般式で表される重合体の任意の混合物でもよい。

【0009】

本発明において、重合体中の共役ジエン部分の1, 2-ビニル結合量(1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量。但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量)は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができる。一般に1, 2-ビニル結合量は好ましくは5～90%、より好ましくは10～80%である。

本発明において、共役ジエンとは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。又、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、などがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0010】

本発明において、重合体の製造に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒が使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

重合開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物であって、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとsec-ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第5,708,092号明細書、英国特許第2,241,239号明細書、米国特許第5,527,753号明細書等の開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

【0011】

本発明において、重合体の製造時重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、チオエーテル類、ヘキサメチルホスホルアミドなどのホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げられる。

本発明において、重合体を製造する際の重合温度は、好ましくは $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。重合に要する時間は条件によって異なるが、好ましくは48時間以内であり、特に好適には0.5～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないようにすることが好ましい。

【0012】

本発明で用いる成分(1)の変性重合体等は、共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体等であり、特に好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体等である。

かかる官能基を有する原子団が結合している変性重合体等を得る方法は、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤、あるいは該官能基を公知の方法で保護した原子団が結合している変性剤を付加反応させる方法により得ることができる。

【0013】

他の方法としては、重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応(メタレーション反応)させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に上記の変性剤を付加反応させる方法が挙げられる。後者の場合、重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、後述する変性剤を反応させてもよい。

本発明においては、上記のいずれの変性方法においても反応温度は好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ である。変性反応に要する時間は他の条件によって異なるが、好ましくは24時間以内であり、特に好適には0.1～10時間である。

【0014】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物を得るために使用される変性剤としては、例えば特公平4-39495号公報や特開2002-201333号公報に記載された変性剤を使用できる。具体的には、下記のものが挙げられる。

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシランが挙げられる。

【0015】

また、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランが挙げられる。

【0016】

また、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシ

ラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) ジフェノキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルメトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルエトキシシランが挙げられる。

【0017】

また、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス (γ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス (γ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス (γ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス (γ -メタクリロキシプロピル) メトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0018】

また、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジブトキシシランが挙げられる。

【0019】

また、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジエチルエトキシシラ

ン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェノキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等が挙げられる。

【0020】

有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性重合体を得られる。

本発明において、変性重合体の水添物は、上記で得られた変性重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および/または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0021】

水添反応は好ましくは0~200℃、より好ましくは30~150℃の温度範

囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1～15 MPa、より好ましくは0.2～10 MPa、更に好ましくは0.3～5 MPaが推奨される。また、水添反応時間は好ましくは3分～10時間、より好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

本発明に使用される変性水添重合体において、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の70%を超える、好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。水素添加率が70%を超える場合、耐熱劣化性や耐候性の良好な接着性組成物が得られる。一部のみを水添する場合には、水添率が10～70%、或いは15～65%特に好ましくは20～60%にすることが好ましく、未水添品の諸特性を維持しながら耐熱劣化性の良好な接着性組成物を得ることができる。

【0022】

なお、重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。水添添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）により知ることができる。

本発明で使用する変性重合体等の重量平均分子量は、接着強度等の点から3万以上、接着性組成物の溶液の粘度及びその溶液の塗布性能の点から150万以下であることが好ましく、より好ましくは4万～100万、更に好ましくは5万～80万である。

本発明において、重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて知ることができる。また水添率も、同装置を用いて知ることができる。重合体又はその水添物の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。重合

体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比である。

【0023】

上記のようにして得られた変性重合体等の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、変性重合体等を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、変性重合体等の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明で使用する変性重合体等には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

【0024】

本発明においては、成分(1)の変性重合体等として、共役ジエン系重合体又はその水添物に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物をグラフト変性した変性重合体等を使用することができる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、共役ジエン系重合体又はその水添物100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

本発明においては、グラフト変性する場合の反応温度は、好ましくは100~300℃、より好ましくは120~280℃である。グラフト変性する方法の詳細については、例えば、特開昭62-79211号公報を参照できる。

【0025】

本発明で使用する成分(2)のポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブチレンポリオ

ール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、水添ポリイソプレンポリオール、ポリアクリレートポリオール、ヒマシ油及びその誘導体等が挙げられる。前記ポリエーテルポリオールは、活性水素 2 個以上を有する低分子活性水素化合物の 1 種または 2 種以上の存在下にプロピレンオキサイド及び／またはエチレンオキサイドを開環重合させて得られる単独重合体のポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオールあるいはランダムまたはブロック共重合体のポリオキシエチレン-プロピレンポリオール、ビスフェノール A 及び／またはビスフェノール F のプロピレンオキサイド及び／またはエチレンオキサイド付加物、更にテトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリオキシテトラメチレングリコール等であって、1 分子中に 2 ～ 3 個のヒドロキシ基を有する。

【0026】

低分子活性水素化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、等のアミン類がある。前記ポリエステルポリオールは、通常、多塩基酸と多価アルコールとの反応あるいは多価アルコールに ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等を開環重合して製造され、末端にヒドロキシ基を有する。その多塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸、アイコサン二酸、ダイマー酸、パラオキシ安息香酸、無水トリメリット酸、マレイン酸等が挙げられる。多価アルコールとしては、前記のジオール類、トリオール類のほか、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ペンタエリスリトール、ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ビスフェノール A 及び／またはビスフェ

ノールFのプロピレンオキサイド及び／またはエチレンオキサイド付加物、ノナンジオール、メチルオクタジオール等が挙げられる。

特に好ましいポリオールは、ポリテトラメチレングリコールである。

【0027】

本発明において、成分(2)のポリオールの好ましい分子量は、接着性の点で200～10000、更に好ましくは300～8000、特に好ましくは500～6000である。成分(2)の使用量は、成分(a)100重量部に対して、10～60重量部、好ましくは15～50重量部、更に好ましくは20～40重量部である。

本発明で使用する成分(3)のジイソシアネートとしては、(水添)トリレンジイソシアネート、(水添)ジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、(水添)キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその変性物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルジイソシアネートが好ましく、4,4-ジシクロヘキシルジイソシアネートが特に好ましい。

成分(3)の使用量は、成分(a)100重量部に対して、3～30重量部、好ましくは4～24重量部、更に好ましくは5～18重量部である。

本発明において、成分(3)のジイソシアネートは、成分(2)のポリオール1モルに対して1モル以上、好ましくは1モルを超える量で使用して、末端がイソシアネート基であるプレポリマーを形成させることが好ましい。成分(3)のジイソシアネートの好ましい使用量は、成分(2)のポリオール1モルに対して1.1～3.0モル、更に好ましくは1.3～2.2モルであることが推奨される。

【0028】

次に、本発明で使用する成分(4)の低分子量ジオールは、水酸基を2個有す

るジオールであり、1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、上記官能基を少なくとも1個有するポリブタジエンオリゴマーまたはその水添物、上記官能基を少なくとも1個有するポリイソプレンオリゴマーまたはその水添物、上記官能基を少なくとも1個有するポリエチレンオリゴマー、上記官能基を少なくとも1個有するポリプロピレンオリゴマー、ポリエチレンオキサイドオリゴマー、ポリプロピレンオキサイドオリゴマー、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合オリゴマーなどが挙げられる。特に好ましいジオールは、1, 4-ブタンジオールである。

成分(4)の分子量は一般に40以上、10000未満、好ましくは50以上、5000未満、更に好ましくは60以上、1000未満である。これらは2種またはそれ以上の混合物も使用することができる。成分(4)の使用量は、成分(1)100重量部に対して、0.4~3.0重量部、好ましくは0.5~2.5重量部、更に好ましくは0.6~2.0重量部である。

【0029】

本発明において使用する希釈剤は、本発明の接着性組成物を溶解する溶媒、或いは本発明の接着性組成物を懸濁・分散する溶媒である。希釈剤の具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の鎖状・環状エーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、ジクロロジメチルメタン等のハロゲン系溶媒などが使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。本発明においては、本発明の接着性組成物を溶解させる溶媒が好ましい。これらの希釈剤の使用量は、成分(1)100重量部に対して、100~2000重量部、好ましくは200~1500重量部、更に好ましくは300~1000重量部である。本発明においては、本発明の接着性組成物を溶解させた溶液の粘度が、100~10000cps、好ましくは200~5000cps、更に好ましくは300~3000cpsとなる

ように希釈剤を使用することが被着体への塗布特性の点で推奨される。

また、必要により反応を促進させるため、通常のウレタン反応において使用される触媒〔錫系触媒（ジブチル錫ジラウリレート、ジオクチル錫ジラウリレート、オクチル酸錫等）、アミン触媒（トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミン等）、チタン系触媒（テトラブチルチタネート等）〕などを使用してもよい。

【0030】

本発明においては、成分（1）～（4）からなる接着剤組成物に加えて架橋剤（成分（5））を添加することができる。架橋剤の効果により、さらに接着性に優れた接着剤組成物が得られる。

成分（5）の架橋剤としては、多価イソシアネートのポリイソシアネート化合物およびこれらポリイソシアネート化合物の三量体、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマー、トリクロロイソシアヌリック酸、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等が挙げられる。これらの中でも、特にトリクロロイソシアヌリック酸が好ましい。

成分（5）の使用量は、成分（a）100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは1～8重量部、更に好ましくは2～6重量部である。

【0031】

次に、本発明の接着性組成物の製法について述べる。まず、第一工程として、成分（1）の官能基含有重合体と成分（2）を希釈剤に溶解し、その溶液を攪拌しながら成分（3）のジイソシアネートを添加して反応させる。成分（1）と成分（2）を溶解させた溶液中の成分（1）の濃度は2～35重量%、好ましくは4～30重量%、更に好ましくは6～25重量%であり、反応温度は、30～140℃、好ましくは40～120℃、更に好ましくは60～100℃であることが好ましい。成分（3）のジイソシアネートを反応させる時間は、0.1～5時間、好ましくは0.3～4時間、更に好ましくは0.5～3時間であることが好ましい。

次に、第二工程として、上記で得られた反応溶液に成分（4）の低分子量ジオ

ールを添加して反応させる。この工程において必要に応じて希釈剤を添加して、得られる接着性組成物溶液の粘度が上記で述べた好ましい範囲になるように調整しても良い。成分(4)を反応させる反応温度は、30～140℃、好ましくは40～120℃、更に好ましくは60～100℃であり、反応時間は、0.1～5時間、好ましくは0.3～4時間、更に好ましくは0.5～3時間であることが好ましい。

【0032】

本発明の接着性組成物には、必要により、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、テルペン-フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂などの公知の粘着付与性樹脂、公知のナフテン系、パラフィン系のプロセスオイル及びこれらの混合オイルなどの軟化剤を添加することができる。その他、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤等を添加するができ、具体的には、「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)に記載された各種添加剤が使用できる。

上記のようにして得られた本発明の接着性組成物は、各種被着体の接着剤として使用できる。本発明の接着性組成物が適用できる被着体としては、特に制限はなく、各種被着体に適用できる。

【0033】

特に好ましい被着体は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が40重量%を越える、好ましくは50重量%を越えて90重量%未満、更に好ましくは60重量%を越えて88重量%以下である、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体の水添共重合体、エチレンとビニル芳香族炭化水素との共重合体(これらを成分(a)と呼ぶ)、或いはこれらの成分(a)と熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体(これらを成分(b)と呼ぶ)を配合した組成物からなる被着体である。かかる被着体は柔軟性、耐磨耗性、耐打痕性等に優れ、これらの特徴を生かした積層体、被覆体等を得ることができる。

本発明の接着性組成物を適用する被着体として好ましい共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体の水添共重合体は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が上記範囲であり、しかもビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量が、

40重量%以下、好ましくは1～40重量%、より好ましくは5～35重量%、更に好ましくは10～30重量%で、共役ジエンに基づく不飽和二重結合の水素添加率が70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上の水添共重合体である。

【0034】

被着体として特に好ましい水添共重合体は、該水添共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $5 \sim 50^\circ\text{C}$ に少なくとも1つ存在する共重合体である。 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲に存在する $\tan \delta$ のピークは、水添共役ジエン系共重合体の重合体鎖中における共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体の水添共重合体部分に起因するピークである。この水添共重合体部分に起因するピークの存在が $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ存在することは、被着体である水添共重合体の柔軟性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪性の点で推奨される。

被着体として使用される上記の水添共重合体の重量平均分子量は、引張強度等の機械的強度や耐傷付き性、耐圧縮永久歪性の点から6万以上であり、成形加工性の観点から100万以下である。水添共重合体の好ましい重量平均分子量は10万を越え、80万以下、更に好ましくは13万～50万であり、分子量分布は、1.05～6であるが、成形加工性の点で1.2～6、好ましくは1.4～5、更に好ましくは1.6～4.5であることが推奨される。なお、水添共重合体は、本発明で使用する成分(1)の変性重合体等と同様の方法で変性されていても良い。

上記の被着体としての水添共重合体(a)は、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体(b)を配合した組成物からなる被着体としても使用できる。

【0035】

本発明において成分(b)の熱可塑性樹脂としては、ビニル芳香族炭化水素含有量が60重量%を超える共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合樹脂及びその水素添加物（但し、成分(a)の水添共重合体とは異なる）；前記のビニル芳香族炭化水素の重合体；前記のビニル芳香族炭化水素と他のビニル

単量体（例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）との共重合樹脂；ゴム変性スチレン系樹脂（HIPS）；アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合樹脂（ABS）；メタクリル酸エステル－ブタジエーン－スチレン共重合樹脂（MBS）；ポリエチレン；エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－ブチレン共重合体、エチレン－ヘキセン共重合体、エチレン－オクテン共重合体、エチレン－酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物などの、エチレンと他の共重合可能なモノマーとからなるエチレン含有量が50重量%以上の共重合体；エチレン－アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂；ポリプロピレン；プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂、エチレン－ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物などの、プロピレンと他の共重合可能な単量体とからなるプロピレン含有量が50重量%以上の共重合体；アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体；ポリアクリレート系樹脂；アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体；アクリロニトリル系モノマーと他の共重合可能な単量体とからなるアクリロニトリル系単量体含有量が50重量%以上の共重合体であるニトリル樹脂；ナイロン－46、ナイロン－6、ナイロン－66、ナイロン－610、ナイロン－11、ナイロン－12、ナイロン－6ナイロン－12共重合体などのポリアミド系樹脂；ポリエステル系樹脂；熱可塑性ポリウレタン系樹脂；ポリ－4, 4’－ジオキシジフェニル－2, 2’－プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体；ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン；ポリオキシメチレン系樹脂；ポリ（2, 6－ジメチル－1, 4－フェニレン）エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリフェニレンスルフィド、ポリ4, 4’－ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂；ポリアリレート系樹脂；ポリエーテルケトン重合体又は共重合体；ポリケトン系樹脂；フッ素系樹脂；ポリオキシベンゾイル系重合体；ポリイミ

ド系樹脂；1，2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂（b）は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、カルボン酸基、酸無水物基、イソシアネート基等の極性基含有原子団が結合しているものでもよい。本発明に用いる熱可塑性樹脂（b）の数平均分子量は通常1，000以上、好ましくは5，000～500万、更に好ましくは1万～100万である。尚、熱可塑性樹脂（b）の数平均分子量は、上記したGPCにより測定することができる。

【0036】

本発明において成分（b）のゴム状重合体としては、ブタジエンゴム及びその水素添加物；スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物（但し、成分（a）の水添共重合体とは異なる）；イソプレングム；アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物；クロロプレングム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセングム、エチレン-オクテングム等のオレフィン系エラストマー；EPDMやEPM等を軟質相としたオレフィン系TPE；ブチルゴム；アクリルゴム；フッ素ゴム；シリコンゴム；塩素化ポリエチレングム；エピクロルヒドリンゴム； α ， β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴム；ウレタンゴム；多硫化ゴム；スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物；スチレン-イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物；スチレン-ブタジエン・イソプレンブロック共重合体及びその水素添加物等の、スチレン含有量が60重量%以下のスチレン系エラストマー；天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基（カルボキシル基、カルボニル基、酸無水物基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基等）を付与した変性ゴムであっても良い。本発明に用いる成分（b）のゴム状重合体の数平均分子量は好ましくは1万以上、より好ましくは2万～100万、更に好ましくは3万～80万である。尚、ゴム状重合体の数平均分子量は、GPCにより測定することができる。

【0037】

上記の成分（a）の水添共重合体と成分（b）の熱可塑性樹脂及び／又はゴム

状重合体の配合割合は、成分 (a) / 成分 (b) の重量比で 1 / 99 ~ 99 / 1、好ましくは 2 / 98 ~ 90 / 10、更に好ましくは 5 / 95 ~ 80 / 20 である。なお、上記した成分 (b) として用いる熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体は、必要に応じて 2 種以上を併用することができる。

その他、本発明の接着性組成物が適用できる被着体としては、上記の熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から構成される成形品、天然繊維及び／又は合成繊維から構成される織物、不織布などが挙げられる。

本発明の接着性組成物を適用する被着体の形状の制限はなく、シート、フィルム、チューブなど各種形状の押出成形品、カレンダー成形品、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成型品、真空成形品等の形状が挙げられる。

本発明の接着性組成物の溶液等を被着体に塗布する方法は、特に制限されないが、具体的にはロールコーティングのような方法が挙げられる。

【0038】

【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

また以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は次のように行なった。

A. 重合体の特性

A-1) スチレン含有量

水添前の重合体を用い、紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

A-2) ポリスチレンブロック含有量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。

【0039】

A-3) ビニル結合量

水添前の重合体を使用し、赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-230）を用いて測定した。共役ジエン重合体のビニル結合量はモレロ法により、ま

た共役ジエンとスチレンとの共重合体のビニル結合量はハンプトン法により算出した。

水添後の（共）重合体を使用してビニル結合量を測定する場合、核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

A-4) 分子量及び分子量分布

GPC〔装置は、ウォーターズ製〕で測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。重量平均分子量と数平均分子量が既知の市販の標準ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、重量平均分子量を求めた。また、分子量分布は、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比である。

【0040】

A-5) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記A-4のポリスチレン系カラム（昭和電工製：Shodex）のGPCと、シリカ系カラムGPC（デュポン社製Zorbax）の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。試料は、変性後の重合体を用いた。

A-6) 共役ジエンに基づく二重結合の水素添加率（水添率）

水添後の水添重合体を用い、核磁気共鳴装置（装置名：DPX-400；ドイツ国、BRUKER社製）で測定した。

A-7) $\tan \delta$ （損失正接）のピーク温度

粘弾性測定解析装置（（株）レオロジ社製 型式DVE-V4を使用）を用い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。測定周波数は、10Hzである。

【0041】

B. 接着性の評価

B-1) 接着性組成物と被着体との接着

ロールバーを用い、被着体に対し均一（厚さ：0.1mm）となるように接着剤組成物を塗布した。その後、80℃のオーブンで10分間かけて溶媒を揮発さ

せた。次に、もう一方の被着体を貼り合わせ、150℃、50kgでプレスすることにより剥離試験に用いるサンプルを作成した。

B-2) 接着強さ

T型剥離試験による接着強さの測定から接着性を評価した。(接着強さが大きい程、接着性が優れる。)剥離試験条件は下記である。

{剥離試験} 剥離速度: 200mm/min.

【0042】

C. 水添触媒の調整

以下の実施例及び比較例において、(変性)重合体の水添反応に用いた水添触媒は下記の方法で調製した。

(1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ- (p-トリル) 40ミリモルと分子量が約1,000の1,2-ポリブタジエン(1,2-ビニル結合量約85%)150グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で5分反応させ、直ちにn-ブタノール40ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

(2) 水添触媒 I I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

【0043】

D. 接着性組成物に使用する重合体の調製

D-1) ポリマー 1

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にブタジエン55重量部、スチレン45重量部及びシクロヘキサン400重量部、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)のシクロヘキサン溶液をn-ブチルリチウム1モルに対して0.40モル仕込んで温度50℃に調整した後、

n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.08重量部添加して重合した。

n-ブチルリチウムの添加後反応器内の温度は徐々に上昇し、最高温度(約100℃)に達した後、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(以後、変性剤M1と呼ぶ)を、重合に使用したn-ブチルリチウム1モルに対して0.25モル反応させて変性重合体を得た。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性重合体(ポリマー1)は、スチレン含有量は45重量%、ポリスチレンブロック含有量18重量%、ブタジエン部のビニル結合量35重量%、重量平均分子量が31万、分子量分布は1.4であった。尚、ポリマー1中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は30重量%であった。

【0044】

D-2) ポリマー2

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20重量%)を投入した。次いでテトラメチルエチレンジアミンを、使用するn-ブチルリチウム1モルに対して0.1モル添加した後、n-ブチルリチウムを全使用モノマー100重量部に対して0.135重量部添加し、70℃で1時間重合した後、ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20重量%)を加えて70℃で1時間重合し、その後更にスチレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20重量%)を投入して70℃で1時間重合した。

次に、上記で得られたリビングポリマーに、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(以後、変性剤M2と呼ぶ)を、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル添加して反応させた。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた変性重合体（ポリマー 2）は、スチレン含有量が 30 重量%、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は 95%、ビニル結合量が 15%、重量平均分子量が 11.0 万であった。尚、ポリマー 2 中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は 25 重量%であった。

【0045】

D-3) ポリマー 3

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 重量%）を投入した。次いでテトラメチルエチレンジアミンを、使用する *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.3 モル添加した後 *n*-ブチルリチウムを全使用モノマー 100 重量部に対して 0.17 重量部添加し、70℃で 1 時間重合した後、ブタジエン 70 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 重量%）を加えて 70℃で 1 時間重合し、その後更にスチレン 15 重量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 重量%）を投入して 70℃で 1 時間重合した。

次に、上記で得られたリビングポリマーに、変性剤 M2（1,3-ジメチルー 2-イミダゾリジノン）を、重合に使用した *n*-ブチルリチウムに対して当モル添加して反応させた後、上記水添触媒 I をポリマー 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水添反応を行った。水添反応は、水素添加率が 85%になるように水素の供給量で調整した。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加した。

得られた変性重合体の水添物（ポリマー 3）は、スチレン含有量が 30 重量%、ブロックスチレン量の分析値よりスチレンのブロック率は 95%、ビニル結合量が 35%、重量平均分子量が 7 万、水素添加率が 85%であった。尚、ポリマー 3 中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は 30 重量%であった。

【0046】

D-4) ポリマー 4

攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器にシクロヘキサン 10 重量部を反応器

に仕込んで温度 70℃ に調整した後、*n*-ブチルリチウムを全使用モノマー 100 重量部に対して 0.25 重量部、TMEDA を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.7 モル添加し、その後モノマーとしてスチレン 22 重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 重量%）を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70℃ に調整しながら 30 分間反応させた。

次に、ブタジエン 34 重量部とスチレン 44 重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 重量%）を 60 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約 70℃ になるように調整した。

次に、上記で得られた共重合体のリビングポリマーに変性剤 M1 を、重合に使用した *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 1/4 モル反応させて変性重合体を得た。得られた変性共重合体のスチレン含有量は 66 重量%であり、ポリスチレンブロックの含有量は 22 重量%、ビニル結合量が 30% であった。

次に、得られた共重合体をポリマー 3 と同様の方法で水添反応を行った。得られた変性重合体の水添物（ポリマー 4）は、重量平均分子量が 18 万、分子量分布が 1.3、水添率が 98% であった。また、ポリマー 4 中に混在する未変性のブロック共重合体の割合は 25 重量% であった。なお、ポリマー 4 の粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 2℃ に存在した。

【0047】

D-5) ポリマー 5

D-2 において、変性剤 M2 による変性反応を行わなかったこと以外は D-2) と同様にしてポリマー 5 を作成した。

E. 被着体として使用する重合体の調製

E-1) ポリマー a

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 2 基使用し、まず非水添共重合体の連続重合を以下の方法で行った。

ブタジエン濃度が 24 重量% のシクロヘキサン溶液を 4.51 リットル/h r、スチレン濃度が 24 重量% のシクロヘキサン溶液を 5.97 リットル/h r、モノマー（ブタジエンとスチレン合計）100 重量部に対する *n*-ブチルリチウムの量が 0.077 重量部となるような濃度に調整した *n*-ブチルリチウムのシ

クロヘキサン溶液を 2.0 リットル/h r で 1 基目の反応器の底部にそれぞれ供給し、更に N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンの量が n - ブチルリチウム 1 モルに対して 0.44 モルとなる供給速度で N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約 88℃、反応器の上部付近の温度は約 90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は約 45 分であり、ブタジエンの転化率は、ほぼ 100%、スチレンの転化率は 99% であった。

【0048】

1 基目から出たポリマー溶液を 2 基目の底部へ供給し、それと同時に、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 2.38 リットル/h r の供給速度で 2 基目の底部に供給し、90℃で連続重合して共重合体（非水添共重合体）を得た。2 基目の出口におけるスチレンの転化率は 98% であった。

連続重合で得られた非水添共重合体を分析したところ、スチレン含有量は 67 重量%、ポリスチレンブロック含有量が 20 重量%、ブタジエン部のビニル結合量は 14 重量%、重量平均分子量は 20 万、分子量分布は 1.9 であった。

次に、連続重合で得られた非水添共重合体に、上記水添触媒 I I を非水添共重合体 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加し、水添共重合体（ポリマー a）を得た。

ポリマー a の水添率は 99% であった。また、粘弾性測定の結果、tan δ のピークは 10℃に存在した。

【0049】

E-2) ポリマー b

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 1 基使用し、共重合を以下の方法で行った。

シクロヘキサン 10 重量部を反応器に仕込んで温度 70℃に調整した後、n -

ブチルリチウムを全使用モノマー 100 重量部に対して 0.072 重量部、TMEDA を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.8 モル添加し、その後モノマーとしてスチレン 10 重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 重量%）を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70℃ に調整しながら 30 分間反応させた。

次に、ブタジエン 35 重量部とスチレン 45 重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 重量%）を 60 分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給した。この間、反応器内温は約 70℃ になるように調整した。

【0050】

その後、更にモノマーとしてスチレン 10 重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度 22 重量%）を約 3 分間かけて添加し、反応器内温を約 70℃ に調整しながら 30 分間反応させた。得られた共重合体のスチレン含有量は 65 重量%であり、ポリスチレンブロックの含有量は 20 重量%、ブタジエン部のビニル結合量は 20 重量%、重量平均分子量は 16 万、分子量分布は 1.1 であった。

次に、得られた共重合体に、上記水添触媒 II を共重合体 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル 3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加し、水添共重合体（ポリマー b）を得た。該水添共重合体の水添率は 97% であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 1℃ に存在した。

【0051】

E-3) ポリマー c

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 2 基使用して連続重合を行った。1 基目の反応器の底部から、ブタジエン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 2.06 L/h r の供給速度で、また *n*-ブチルリチウムをモノマー 100 g に対して 0.110 g になるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を 1.3 L/h r の供給速度で、更に TMEDA のシクロヘキサン

溶液を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.08 モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、70℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約 69℃、反応器の上部付近の温度は約 70℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約 145 分であり、ブタジエンの転化率はほぼ 100% であった。得られたポリマーをサンプリングし分析したところ、ブタジエン部のビニル結合量は 16% であった。

1 基目から出たポリマー溶液を 2 基目の底部から供給、また同時に、ブタジエン濃度が 24 重量% のシクロヘキサン溶液を 3.03 L/h r の供給速度で、スチレン濃度が 24 重量% のシクロヘキサン溶液を 7.68 L/h r の供給速度で、更に TMEDA のシクロヘキサン溶液を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.30 モルになるような供給速度で 2 基目の底部にそれぞれ供給し、90℃で連続重合した。2 基目出口でのブタジエンの転化率はほぼ 100%、スチレンの転化率は 98% であった。

【0052】

連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は 63 重量%、ポリスチレンブロック含有量 0 重量%、ブタジエン部のビニル結合量は 14 重量%（計算から 2 基目で重合したランダム共重合体中のブタジエン部のビニル結合量は 14%）であった。また、重量平均分子量が 17.0 万、分子量分布は 1.8 であった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、上記水添触媒 II をポリマー 100 重量部当たりチタンとして 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加した。

得られた水添共重合体（ポリマー c）は、水添率 98% であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 27℃に存在した。

【0053】

F. 被着体の作製

F-1) 被着体 1

PET製不織布（製品名：HOA（厚さ1mm）：Hanol company〈韓国〉社製）を使用した。

F-2) 被着体2

ポリマーaを用い、160℃でカレンダー成形して0.4mm厚のフィルムを得た。得られたフィルムを2.5cm×20cmに切り出して被着体2を作製した。

F-3) 被着体3

ポリマーbを使用して、被着体2と同様にして被着体3を作製した。

F-4) 被着体4

ポリマーcを使用して、被着体2と同様にして被着体4を作製した。

F-5) 被着体5

ポリマー成分をポリマーa 60重量部、ランダムポリプロピレン（R370Y：SKChem. Co.〈韓国〉）20重量部、スチレンブタジエンブロックポリマー（KTR101：Kumho Petrochem. Co.〈韓国〉）20重量部に変えた以外は、被着体2と同様にして被着体5を作製した。


【0054】

実施例1

成分(1)としてポリマー1を使用し、下記の方法により接着性組成物(1)を作製した。

1Lの攪拌機付き反応器に300gのトルエンを投入し、細かく切ったポリマー1を75g添加した。反応器の温度を50℃に設定、攪拌してポリマーを完全に溶解させた。その後、内温を80℃に昇温し、分子量1000のポリテトラメチレングリコール17.7gを添加し攪拌溶解した。その後、ジブチル錫ジラウリレート0.01gを添加、さらに4,4-ジシクロヘキシルジイソシアネート6.62gを15分かけて添加した。次にトルエン60gを添加し、80℃のまま1時間反応させた。その後、1,4-ブタンジオール0.68gを添加、トルエン40gを追加し、さらに1時間反応させ、接着性組成物(1)を得た。

上記で得た接着性組成物(1)を使用して、被着体1／接着性組成物(1)／被着体2からなる積層シートを作製し、接着強さの測定を行った。その結果を表



1に示す。

【0055】**実施例 2**

ポリマー 1 の代わりにポリマー 2 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で接着性組成物 (2) を作製した。得られた接着性組成物 (2) を使用して実施例 1 と同様の積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

実施例 3

ポリマー 1 の代わりにポリマー 3 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で接着性組成物 (3) を作製した。得られた接着性組成物 (3) を使用して実施例 1 と同様の積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

実施例 4

ポリマー 1 の代わりにポリマー 4 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で接着性組成物 (4) を作製した。得られた接着性組成物 (4) を使用して実施例 1 と同様の積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

【0056】**比較例 1**

ポリマー 1 の代わりにポリマー 5 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で接着性組成物 (5) を作製した。得られた接着性組成物 (5) を使用して実施例 1 と同様の積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

実施例 5

被着体 2 の代わりに被着体 3 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

実施例 6

被着体 2 の代わりに被着体 4 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

【0057】**実施例 7**

被着体 2 の代わりに被着体 5 を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。



実施例 8

接着性組成物として、接着性組成物（1）にポリイソシアネート系架橋剤（Desmodur RFE：Bayer 製＜独国＞）を 5 重量部（変性共重合体 100 重量部に対し）添加した組成物を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

実施例 9

接着性組成物として、接着性組成物（1）にトリクロロイソシアヌリック酸を 5 重量部（変性共重合体 100 重量部に対し）添加した組成物を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で積層シートを作製した。接着強さの結果を表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

表 1 接着性評価結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
接着剤組成物の成分 (1)	ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3	ポリマー 4	ポリマー 5	ポリマー 1	ポリマー 1	ポリマー 1	ポリマー 1	ポリマー 1
被着体 *	被着体 2	被着体 2	被着体 2	被着体 2	被着体 2	被着体 3	被着体 4	被着体 5	被着体 2	被着体 2
接着強さ (kgf/cm)	1.5	2.2	1.8	2.4	0.8	1.6	1.4	1.3	2.5	2.8

*: 片側は被着体 1 (不織布) 固定

架橋剤添加・架橋剤添加

【0059】

【発明の効果】

本発明の接着性組成物は、熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体から構成されるシート、フィルム、チューブ状の押出成形品、シート、フィルム状のカレンダー成形、射出成形品、天然繊維及び／又は合成繊維から構成される織物、不織布など各種被着体に対する接着性に優れる。特に本発明の接着性組成物は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が40重量%を越える共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体の水添共重合体、エチレンとビニル芳香族炭化水素との共重合体、或いはこれらの共重合体と熱可塑性樹脂及び／又はゴム状重合体を配合した組成物からなる被着体に対して優れた接着性を発現し、人工皮革用に最適である。そして、本発明の接着性組成物を被着体に適用して得たシート、フィルム状成形品は、履物用素材、鞆・文具・本表紙等の素材、家具・壁紙等の建築用素材、椅子・食卓・家庭用品等のカバー素材、自動車内装用素材、家電製品のカバー素材など幅広い用途に利用できる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種被着体、とりわけビニル芳香族炭化水素の含有量が40重量%を越える共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体の水添共重合体、エチレンとビニル芳香族炭化水素との共重合体等の被着体に対して優れた接着性を有する接着性組成物を提供する。

【解決手段】 共役ジエン系重合体にイソシアネート基と反応する官能基を有する原子団が少なくとも1個結合した変性重合体又は変性水添重合体である成分（1）、ポリオールである成分（2）、ジイソシアネートである成分（3）、低分子ジオールである成分（4）からなる接着性組成物。

【選択図】 なし


認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 3 6 6 6 5
受付番号	5 0 3 0 0 8 0 4 4 5 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 5月15日

次頁無



【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-136665
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2 0 0 3 - 1 3 6 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2003-136665

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社